

Синтез и особенности строения эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот

Левенец Т.В.,^а Федосеев С.А.,^а Козьминых В.О.^{а,б}

^а Оренбургский государственный университет, пр. Победы, д. 13, Оренбург.

Факс: 353 272 3701; тел: 353 234 0685; E-mail: ltv.2009@yandex.ru

^б Пермский государственный педагогический университет, ул. Сибирская, 24, корпус 4, Пермь.

Факс: 342 212 7019; тел: 342 238 6378; E-mail: kvoncstu@yahoo.com

Разработан простой метод получения этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты реакцией ацетона с диэтилоксалатом и натрием с последующим азосочетанием с арилдиазониевыми солями. Обсуждаются особенности строения синтезированных соединений.

Введение

Известно, что гидразоны обладают выраженной физиологической активностью, а также, будучи весьма доступными, находят широкое применение в синтетической органической и аналитической химии [1]. Наиболее актуальными являются исследования реакций азосочетания поликарбонильных систем, имеющих β-дикетонное звено, сопряженное с карбоксильным акцептором, в синтезе полифункционализированных производных гидразонов [2, 3]. Структура и свойства, а также биологическая активность таких соединений подробно не изучались.

С целью разработки метода препаративного синтеза, исследования особенностей строения (наличие пространственных форм), а также химических превращений некоторых соединений этого класса нами изучено взаимодействие ацетона с диэтилоксалатом и натрием в инертном растворителе с последующим азосочетанием с арилдиазониевыми солями, образующимися *in situ* из соответствующих ариламинов.

Результаты и обсуждение

В результате указанной реакции нами выделены этиловые эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (схема 1).

Полученные соединения **Ia** – **Ib** представляют собой желтые либо ярко-оранжевые кристаллические вещества, которые легко растворяются в обычных органических растворителях и практически не растворимы в воде.

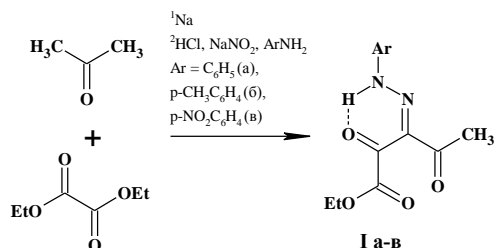


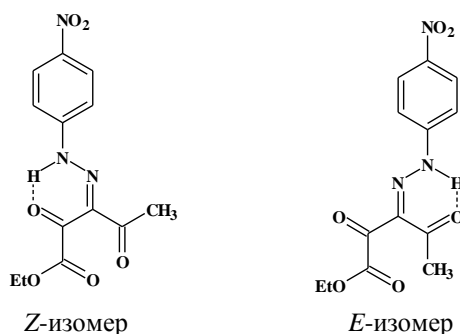
Схема 1. Синтез этиловых эфиров
3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты

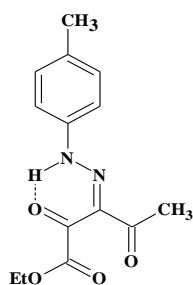
Строение полученных соединений установлено на основании данных ИК и ЯМР ¹H спектроскопии. Анализ спектров ЯМР ¹H соединений **Ia** и **Iб**, снятых в дейтерохлороформе, однозначно согласуются с предложенной структурой. В ИК спектрах присутствуют сигналы в области 3113-3080 см⁻¹, интерпретируемые валентными колебаниями NH-связей. Сдвиг сигнала протона NH-группы в область более слабого поля (14,84 – 15,08 м.д.) свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи (ВВС) с α-карбонильной группой.

Для соединения **Iв** отмечено наличие двух изомеров (Z- и E-изомеров), обусловленное, по видимому, сильным электроакцепторным влиянием заместителя в ароматическом ядре. Наличие пространственного E-изомера подтверждается в ЯМР¹H спектре дублирующимися сигналами протонсодержащих групп основного преобладающего Z-изомера; в ИК спектре отмечена дополнительная полоса валентных колебаний NH-связей, также подтверждающая наличие E-изомера.

Совокупность данных ИК и ЯМР ¹H спектроскопии позволяет сделать вывод о том, что синтезированные соединения имеют гидразонное строение. Этиловый эфир 3-(п-нитрофенилгидразоно)-2,4-диоксопентановой кислоты **Iв** представлен Z- и E-изомерами, стабилизированными прочной ВВС хелатного типа между атомом водорода NH-группы и атомом кислорода α- или γ-карбонильной группы.

Таким образом, нами предложен простой и удобный метод получения этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты. Изучены особенности строения полученных





соединений. Планируется изучение биологической активности полученных соединений в отношении модельных грамположительных (*S. aureus*) и грамотрицательных (*E. coli*) микроорганизмов.

Экспериментальная часть

ИК спектры эфиров записаны на ИК-Фурье спектрометре «Инфралом ФТ-02» в твердой пасте вазелинового масла. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе "MERCURYplus-300" (300,05 МГц) в дейтерохлороформе, внутренний стандарт – ТМС. Индивидуальность соединений подтверждена с помощью метода ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – диэтиловый эфир – ацетон 10:9:1, проявление парами йода.

Синтез этиловых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты. К смеси 0,7 мл (10 ммоль) ацетона, 1,4 мл (10 ммоль) диэтилоксалата и 30 мл толуола добавляют при перемешивании 0,23 г натрия; реакционную смесь выдерживают на холоду в течение 10-12 часов. Выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в 20-30 мл воды. К полученному раствору приливают смесь 10 ммоль амина и 0,69 г (10 ммоль) нитрита натрия, растворенных в 10-15 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь выдерживают 1,5-2 часа в ледяной бане. Полученное вещество экстрагируют тремя порциями этилацетата по 20 мл; после испарения целевое вещество перекристаллизовывают из этилового спирта.

Этиловый эфир 3-фенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (Ia)

Выход 1,04 г. (40%), т. пл. 105-107 °С.

Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 1,39 т (3H, OCH_2CH_3), 2,63 с (3H, CH_3), 4,41 кв (2H, OCH_2CH_3), 7,22-7,47 м (5H, C_6H_5), 15,00 уш.с. (1H, NH).

ИК спектр, ν , cm^{-1} (ваз. масло): 3083 ν_{NH} , 1892,

1867, 1844, 1826 ν_{CH} (ароматическое ядро), 1749 $\nu_{\text{C=O}}$ (сложноэфирный), 1680 $\nu_{\text{C=O}}$, 1636 $\nu_{\text{C=O}}$, 1590, 1538, 1520, 1508 ν_{CH} (ароматическое ядро) + $\nu_{\text{C=N}}$ (имино-фрагмент), 1160, 1113 $\delta_{\text{плоск. CH}}$, 1109 $\nu_{\text{C-O}}$ (сложноэфирный фрагмент), 836, 815, 788, 755 $\delta_{\text{неплоск. CH}}$.

Этиловый эфир 3-п-метилфенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (Iб)

Выход 1,04 г. (47%), т. пл. 110-112 °С.

Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 1,38 т (3H, OCH_2CH_3), 2,35 с (3H, CH_3), 2,63 с (3H, CH_3), 4,40 кв (2H, OCH_2CH_3), 7,17-7,28 м (4H, C_6H_4), 15,07 уш.с. (1H, NH).

ИК спектр, ν , cm^{-1} (ваз. масло): 3080 ν_{NH} , 1912, 1890, 1869 ν_{CH} (ароматическое ядро), 1735 $\nu_{\text{C=O}}$ (сложноэфирный), 1680 $\nu_{\text{C=O}}$, 1628 $\nu_{\text{C=O}}$, 1587, 1538, 1520, 1508 ν_{CH} (ароматическое ядро) + $\nu_{\text{C=N}}$ (имино-фрагмент), 1172, 1112 $\delta_{\text{плоск. CH}}$, 1109 $\nu_{\text{C-O}}$ (сложноэфирный фрагмент), 823, 798, 785 $\delta_{\text{неплоск. CH}}$.

Этиловый эфир 3-п-нитрофенилгидразоно-2,4-диоксопентановой кислоты (Iв)

Выход 1,28 г. (42%), т. пл. 133-134 °С.

Спектр ЯМР ^1H , CDCl_3 , δ , м.д.: 1,41 т (3H, OCH_2CH_3), 2,68 с (3H, CH_3), 4,43 кв (2H, OCH_2CH_3), 7,45 д (2H, C_6H_4 , Z-изомер), 7,57 д (2H, C_6H_4 , E-изомер), 8,30 д (2H, C_6H_4), 14,01 уш.с. (1H, NH, E-изомер), 14,84 уш.с. (1H, NH, Z-изомер).

ИК спектр, ν , cm^{-1} (ваз. масло): 3113, 3083 ν_{NH} (Z-, E-изомеры), 1868, 1843, 1827 ν_{CH} (ароматическое ядро), 1735 $\nu_{\text{C=O}}$ (сложноэфирный), 1701 ν_{NO_2} , 1680 $\nu_{\text{C=O}}$, 1642 $\nu_{\text{C=O}}$, 1596, 1538, 1520, 1509 ν_{CH} (ароматическое ядро) + $\nu_{\text{C=N}}$ (имино-фрагмент), 1338 ν_{NO_2} , 1164, 1099 $\delta_{\text{плоск. CH}}$, 1100 $\nu_{\text{C-O}}$ (сложноэфирный фрагмент), 848 (NO_2), 822, 792, 733 $\delta_{\text{неплоск. CH}}$.

Библиографический список

- 1 Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. *Гидразоны*. Москва: Наука, **1974**. 415 с.
- 2 Андрейчиков Ю.С., Гейн В.Л., Залесов В.В., Козлов А.П., Колленц Г. Масливец А.Н., Пименова Е.В., Шулов С.Н. // *Химия пятичленных 2,3-диоксогетероциклов*. Пермь: Изд-во Перм. ун-та, **1994**. 211 с.
- 3 Левенец Т.В., Виноградов А.Н., Козьминых В.О. // *Актуальные вопросы современной науки и образования*, Красноярск, Россия. **2010**. С. 219.